

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-528849

(P2003-528849A)

(43) 公表日 平成15年9月30日 (2003.9.30)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 7 C 253/30

C 0 7 C 253/30

4 C 0 3 4

B 0 1 J 31/24

B 0 1 J 31/24

Z 4 G 0 6 9

C 0 7 C 255/19

C 0 7 C 255/19

4 H 0 0 6

C 0 7 D 201/08

C 0 7 D 201/08

4 H 0 3 9

223/10

223/10

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-570610(P2001-570610)

(86) (22) 出願日 平成13年3月14日 (2001.3.14)

(85) 翻訳文提出日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(86) 国際出願番号 P C T / E P 0 1 / 0 2 9 0 3

(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 7 2 6 9 7

(87) 国際公開日 平成13年10月4日 (2001.10.4)

(31) 優先権主張番号 0 0 2 0 0 9 2 7 . 2

(32) 優先日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(31) 優先権主張番号 0 0 2 0 0 9 2 6 . 4

(32) 優先日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71) 出願人 シエル・インターナショナル・リサーチ・
マートスハツベイ・ベー・ヴェー
オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー・エ
ル、カレル・フアン・ピュランドトラ
ー・30

(72) 発明者 ドレント, エイト
オランダ国、エヌ・エルー1031・セー・エ
ム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・
3

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペンテンニトリルのカルボニル化方法

(57) 【要約】

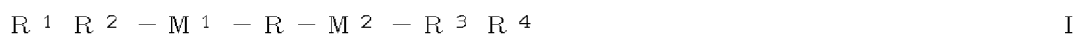
ペンテンニトリルのカルボニル化によって5-シアノ吉草酸またはそのエステルを調製する方法であって、ペンテンニトリルを一酸化炭素および水またはアルコールと触媒系の存在下で反応させる。この触媒系は、(a) 第V I I I 族の金属またはその化合物、(b) 一般式 (I) : $R^1 R^2 - M^1 - R - M^2 - R^3 R^4$ [式中、 M^1 および M^2 は独立にP、As またはSbであり、R は二価の有機架橋基] で表される二座ホスフィン、アルシンおよび/またはスチピン配位子、(c) 水性溶液中18℃で測定した場合、3未満のpKaを持つ酸を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペンテンニトリルをカルボニル化して5-シアノ吉草酸またはそのエステルを調製する方法であって、ペンテンニトリルを一酸化炭素および水またはアルコールと触媒系の存在下で反応させ、該触媒系が、

(a) 第V I I I族の金属またはその化合物、

(b) 一般式 (I) :



[式中、M¹ および M² は独立に P、As または Sb であり、R は二価の有機架橋基であり、前記架橋基は、2 個の隣原子を直接につなぐ 3～5 個の原子の鎖を含み、前記鎖は、炭素原子および場合によっては窒素、酸素もしくは硫黄原子またはシラノもしくはジアルキルシリコン基からなり、アルキル基は独立に 1～4 個の炭素原子を含み、R¹～R⁴ は、同一または異なった置換されていてもよい第 3 級アルキル基を示す] で表される二座ホスフィン、アルシンおよび／またはスチビン配位子、

(c) 水性溶液中 18℃で測定した場合、3未満の pK_a を有する酸を含んでなる、前記方法。

【請求項2】 式 I の二座配位子がビスホスフィン配位子であり、R¹～R⁴ が同一の第 3 級アルキル基を示す、請求項 1 に記載の方法。

【請求項3】 R¹～R⁴ が第 3 級ブチル基を示す、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項4】 R が C₃～C₅ アルキレン基である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】 二座配位子が 1, 3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパンまたは 1, 2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)ベンゼンである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項6】 第 V I I I 族の金属がパラジウムである、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 配位子 (b) と金属 (a) のモル比が 1 : 1～5 : 1 の範囲にある、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】 温度が 80～125℃である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】 酸化合物 (c) と金属 (a) のモル比が 1 : 1～5 : 1 の間である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】 ペンテンニトリルから ϵ -カプロラクタムを調製する方法であって、

(i) 請求項 1～11 のいずれか一項に記載の、ペンテンニトリルの 5-シアノ吉草酸またはエステルへのカルボニル化、

(ii) ステップ (i) で得られた 5-シアノ吉草酸またはエステルの 6-アミノカプロン酸またはエステルへの還元、

(iii) 前記 6-アミノカプロン酸またはエステルの ϵ -カプロラクタムへの環化を含む方法。

【請求項 11】 ステップ (i) で得られた分岐鎖および直鎖のカルボニル化生成物の混合物をステップ (ii) および／またはステップ (iii) で使用する、請求項 10 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

本発明は、触媒系の存在下でペンテンニトリルをカルボニル化して5-シアノ吉草酸またはそのエステルを調製する方法、およびこのようなカルボニル化方法を用いるε-カプロラクタムを調製する方法に関する。

【0002】

ε-カプロラクタムを調製する分野においては、ブタジエンに基づく新しいルートが大いに必要とされている。工業的にε-カプロラクタムを調製する方法では、フェノールまたはシクロヘキサンのどちらかを出発化合物として使用する。これらのルートの不利な点は、硫酸アンモニウムが望ましくない副生成物として産生されることである。さらに、これらの知られている方法は多くの処理ステップを含み、ε-カプロラクタムの調製が面倒かつコスト高なものとなっている。

【0003】

ε-カプロラクタムのブタジエンをベースとする調製方法が記載されている最近の特許文献においては、まずブタジエンのカルボニル化によってペンテノエートエステルを調製し、このエステルを次にヒドロホルミル化ステップで反応させて5-ホルミル吉草酸エステルとする。この5-ホルミル吉草酸エステルは続いて還元性アミノ化ステップにおいて6-アミノカプロン酸またはそのエステルに変換される。その後、6-アミノカプロン酸またはそのエステルは水性媒体中で加熱すると、反応してε-カプロラクタムとなる。US-A-5693851、(140℃においてパラジウムの触媒作用を利用したブタジエンのカルボニル化が記載されている)によれば、3-および4-ペンテン酸メチルエステルに対する最良の選択性は約93%である。US-A-6018081(メチルペンテノエートエステルのロジウムの触媒作用を利用したヒドロホルミル化を記載している)によれば、5-ホルミル吉草酸メチルエステルに対する最良の選択性は81%である。EP-A-729943およびWO-A-9837063によれば、還元性アミノ化および環化ステップにおいて5-ホルミル吉草酸メチルのε-カプロラクタムへの変換が100%達成可能である。このように、ブタジエンに基づ

いて全体の選択性は最高でも約75%である。これは出発ブタジエンの25%が廃棄しなければならない副生成物に変換されることを意味している。工業的応用を考える前に、この全体の選択性を著しく改良しなければならないということが明らかであることは確かである。

【0004】

DE-A-19840253は、5-シアノ吉草酸およびそのエステル類から出発してカプロラクタムを調製する方法の可能性を記載している。6-アミノカプロン酸、各6-アミノカプロン酸エステルに対して水素を添加し、水またはアルコールを除去することにより、カプロラクタムが得られる。

【0005】

DE-A-19840253はさらに、パラジウム(II)化合物、二座ジホスフィンおよびアニオン供給源を含む触媒系の存在下で、ペンテンニトリルを水またはアルコールおよび一酸化炭素と反応させてシアノ吉草酸またはエステルを調製する方法に関する。DE-A-19840253は、3頁29～36行に、可能な二座ジホスフィン配位子類の広範なリストを挙げている。このリストには、例えば、1,2-ビス(ジ-n-ブチルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジメチルホスフィノ)プロパン、1,3-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)プロパンおよび1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン、ならびに1,3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパンが含まれている。加えて、DE-A-19840253は、4頁55～62行にアニオン類の可能な供給源の全範囲を挙げているが、この中では9-アントラセンカルボン酸等の pK_a 3.5以上の弱い有機酸類が好ましい。

【0006】

DE-A-19840253は、実施例の中で、パラジウム(II)酢酸、9-アントラセンカルボン酸および1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタンまたは1,2-ビス(1,5-シクロオクチレンホスフィノ)エタンと1,2-ビス(1,4-シクロオクチレンホスフィノ)エタンの混合物の存在下で、3-ペンテンニトリルをメタノールおよび一酸化炭素と150℃の温度で反応させることによって5-シアノ吉草酸メチルを調製することを記載している。4

0 から 90 % の範囲の変換率において、所望のメチル 5-シアノ吉草酸に対する選択性が 70 から 72 % の範囲で得られた。

【0007】

U S - A - 4 9 5 0 7 7 8 は、コバルト触媒の存在下で圧力 136 バールおよび温度 200℃で 3-ペンテンニトリルを水および一酸化炭素と反応させることによって 5-シアノ吉草酸を調製する方法を記載している。87.4 % の変換率で、望ましくない分岐の C₆ 酸に対する選択性は 9.1 % で、また望ましくないバレロニトリルに対する選択性は 9.6 % であった。

【0008】

U S - A - 5 4 3 4 2 9 0 は、コバルト触媒の存在下で圧力 200 バールおよび温度 160℃で、3-ペンテンニトリルをメタノールおよび一酸化炭素と反応させることによってメチル 5-シアノ吉草酸を調製する方法を記載している。66 % の変換率で、所望されるメチル 5-シアノ吉草酸に対する選択性は約 89 % であった。

【0009】

上記諸方法の不利な点は、操作圧力および／または操作温度が高いこと、コバルトカルボニル化合物を高濃度で使用すること、および／または比較的低い変換率では選択性が低いことにある。

【0010】

U S - A - 5 6 7 9 8 3 1 は、パラジウム、1, 1'-ビス (ジイソプロピルホスフィノ) フェロセンおよび p-トルエンスルホン酸からなる触媒系の存在下、圧力 60 バールおよび温度 130℃で、3-ペンテン酸メチルをメタノールおよび一酸化炭素と反応させることによって 3-ペンテン酸メチルをアジピン酸ジメチルにカルボニル化することを記載している。99 % の変換率で、アジピン酸ジメチルに対する 83 % の選択性が得られた。90℃で行われた別の実験では、71 % のペンテノエート変換率においてアジペートに対する 84 % の選択性が実証された。すべての実験はペンテノエートから出発して、10 を上回る酸対パラジウムモル比で行った。可能な基質としてペンテノエートの代わりにペンテンニトリルが挙げられている。しかしながら、仮にペンテンニトリルを同じ配位子を

用いてまた実施例と同じ条件下でメチル-3-ペンテノエートの代わりに使用しても、触媒活性は認められない。もう1つの不利な点は、酸濃度が高いために反応混合物が腐食性となり、ホスフィン化合物の酸およびオレフィン化合物による四級化により、配位子の分解が進む結果となる。

【0011】

EP-A-495548は、パラジウム、1,3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパンおよびメチルスルホン酸の存在下で圧力30バールおよび温度60℃で、プロペンをメタノールおよび一酸化炭素と反応させることによってプロペンをカルボニル化することを記載している。所望される直鎖メチルブタノエートに対する選択性は86%であった。

【0012】

発明の概要

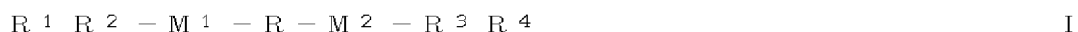
本発明は、5-シアノ吉草酸またはそのエステル類を高い収率でかつ穏やかな処理条件で調製するための方法を提供することを目的としている。

【0013】

本目的は次の方法によって達成される。ペンテンニトリルをカルボニル化して5-シアノ吉草酸またはそのエステルを調製する方法であって、ペンテンニトリルを一酸化炭素および水またはアルコールと触媒系の存在下で反応させ、該触媒系が、

(a) 第V I I I 族の金属またはその化合物、

(b) 一般式 (I) :



[式中、M¹ および M² は独立に P、As または Sb であり、R は二価の有機架橋基であり、前記架橋基は、2 個の隣原子を直接につなぐ 3～5 個の原子の鎖を含み、前記鎖は、炭素原子および場合によっては窒素、酸素もしくは硫黄原子またはシラノもしくはジアルキルシリコン基からなり、アルキル基は独立に 1～4 個の炭素原子を含み、R¹～R⁴ は、同一または異なった置換されていてもよい第 3 級アルキル基を示す] で表される二座ホスフィン、アルシンおよび／またはスチビン配位子、

(c) 水性溶液中 18℃で測定した場合、3未満の pKa を有する酸を含んでなる前記方法。

【0014】

本発明による方法によって、5-シアノ吉草酸またはエステルは、操作圧力および／または温度については穏やかな処理条件下で、高い収率で得ることができることがわかった。

【0015】

DE-A-19840253を斟酌すると、意図的に選択したb)の二座ジホスフィン類とc)の酸の組み合わせの存在下でペンテンニトリルをカルボニル化することで、直鎖生成物がそれほど高い収率で得られるであろうとは予想されなかった。特に今、DE-A-19840253で挙げられている二座ジホスフィン類のいくつかを本発明による方法において使用しても、本発明の実施例に示すように、非常に貧弱な結果が得られるだけである。

【0016】

EP-A-495548を斟酌すると、ペンテンニトリルから出発するほうが、前記公報に例示されているようにプロペンのようなより単純な分子から出発する場合よりも直鎖生成物に対する高い選択性が得られようとは予測されていなかった。US-A-5679831を斟酌すると、あまり好ましいとはいえない出発化合物の1つとして引用されている化合物を使用した場合に、前記公報に開示された化合物よりも高い収率でジメチルアジペートが得られるとは予測外である。

【0017】

本方法は比較的低い温度で実施可能であるので特に有利である。パラジウム、ホスフィン類および酸類を含む触媒系の使用にしばしば生じる問題は、高い温度、特に120℃を上回る温度で工業的に応用するためには触媒の安定性があまりに低くなることにある。本触媒は120℃未満の温度、特に110℃未満の温度で、工業的に許容可能な活性をもっているので、本方法によって消費される触媒は少なくて済むことになる。

【0018】

加えて、本発明による方法は ϵ -カプロラクタムを調製する方法に有利に利用できる。 ϵ -カプロラクタムはペンテンニトリルに基づいて高い選択性を持って得られる。このペンテンニトリルはまたUS-A-5821378によればブタジエンから95%を上回る高い選択性で調製可能である。ペンテンニトリルの5-シアノ吉草酸またはエステルへのカルボニル化は、ペンテンニトリルの96%変換において、5-シアノ吉草酸エステルに対して96%の選択性を持って行われることが今のところわかっている。 ϵ -カプロラクタムを得るため、6-アミノカプロン酸、各6-アミノカプロン酸エステルに対して水素を添加し、水またはアルコールを除去することは、EP-A-729943およびWO-A-9837063に実証されるように、化学的には還元型アミノ化および環化ステップと非常に類似している。したがってこれらのステップに匹敵する約100%の選択性が想定される。ブタジエンから95%の選択性で得られたペンテンニトリルを使用することによって、本方法ではブタジエンに基づいて ϵ -カプロラクタムに対する全体の選択性約90%が可能となる。

【0019】

発明の詳細な説明

第V I I I族の金属の中では、コバルト、ニッケル、パラジウム、ロジウムおよびプラチナが挙げられる。これらのうちパラジウムが特に好ましい。第V I I I族の金属供給源として以下さらに例を挙げると、パラジウム源としては、金属パラジウムもしくは好ましくはパラジウム化合物、とりわけパラジウム塩が使用され得る。本発明の方法に使用されるパラジウム化合物は、式(I)によって特定された配位子のパラジウム錯体の形で供給されてもよい。また好都合なことに、パラジウム化合物は、パラジウム供給源および配位子供給源を反応に加えることによってインシトゥに生成し得る。パラジウムの適切な供給源には、Pd(O)(ジベンジルアセトン)₂、酢酸パラジウム、プロピオン酸パラジウム、酪酸パラジウムまたは安息香酸パラジウム等のカルボン酸のパラジウム塩および無機酸のパラジウム塩が含まれる。さらに供給源には、アセチルアセトン酸パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムおよびビス(トリオトリルホスフィン)酢酸パラジウム等のパラジウム錯体が含まれる。パラジウムは

異なる形態、例えば、イオン交換樹脂に充填する等の形態で使用してもよい。

【0020】

好ましくは、アルカン酸のパラジウム塩、例えば酢酸、プロピオン酸またはトリフルオロ酢酸といった特に炭素原子12個までのアルカン酸が使用される。

【0021】

式Iの二座において、 M^1 、 M^2 は同一であって、特にそれらは両者とも燐原子を示すことが好ましい。

【0022】

好ましいパラジウム原子に対して二座配位を可能にするために、触媒系の二座ジホスフィン配位子は二座配位モードに対して立体障害を与える置換基を含まない方がよい。特に、二価の架橋基Rは立体障害を与える置換基を含まない方がよい。架橋基Rは好ましくは3から20個の原子からなる有機二価の基である。好ましくは、この2個の燐原子を結合している原子の鎖は末端のヘテロ原子を含まない。より好ましくは、架橋基は炭素原子のみからなる。可能な架橋基の例としては、置換されているかまたは置換されていない二価のアリール基、例えばジキシリルがある。架橋基のもう1つの好ましい基としては、 $C_3 \sim C_5$ アルキレン基、すなわち、トリメチレン、テトラメチレンおよびペンタメチレンがあり、このうちトリメチレンがもっとも好ましい。

【0023】

架橋基は、場合によっては、置換基が二座配位子の配位形態に対して立体障害を与えないものであることを前提に1つまたは複数の置換基によって置換されていてもよい。可能な置換基の例としては、例えば1から4個の炭素原子を持つアルキル基がある。

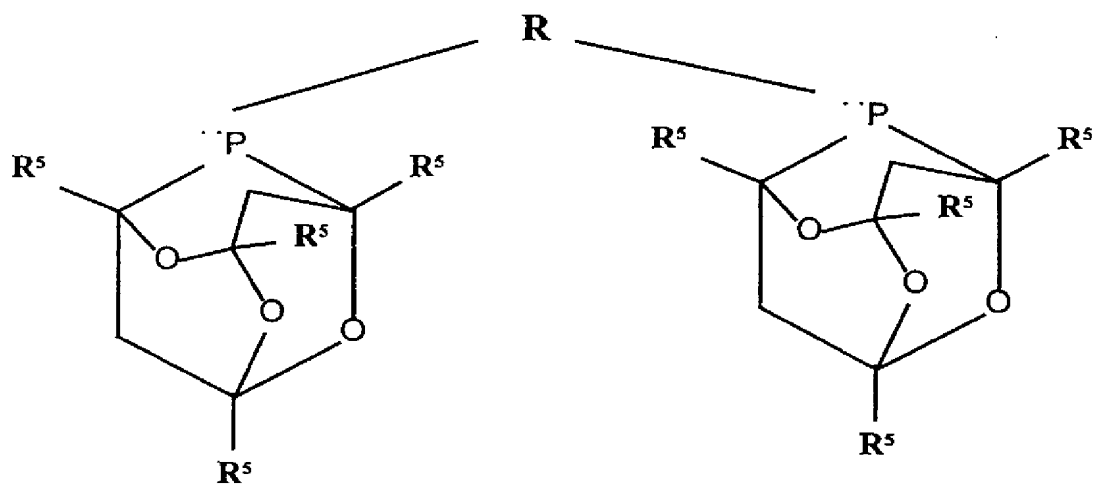
【0024】

本明細書において、 R^1 から R^4 で示されるアルキル基は環構造を包含する。 R^1 および R^2 および／または R^3 および R^4 は1つの環状構造を形成してもよい。場合によってはヘテロ原子を含んでいてもよい。より好ましくは、 R^1 および R^2 および／または R^3 および R^4 は二価のラジカル（遊離基）を示す。この二価のラジカルは、（燐原子と一緒にいる、つまりこの燐原子に二価のラ

ジカルが付加している) アルキルに置換された 2-ホスファトリシクロ[3.3.1.1{3,7}]デシル基またはその誘導体であって、その 1 つまたは複数の炭素原子がヘテロ原子に置換されている。好ましくは、アルキルに置換された 2-ホスファトリシクロ[3.3.1.1{3,7}]デシル基を含む配位子は、式 I I に従う化合物である。この式中 R^5 は、1~6 個の炭素原子のアルキル基、好ましくはメチルである。このような配位子の例およびその調製は、W O-A-9842717 に詳しく記載されている。

【 0 0 2 5 】

【 化 1 】



(II)

好ましくは、第 3 級アルキル基は、非環状第 3 級アルキル基である。適切な非環状第 3 級アルキル基の例には、*tert*-ブチル、2-(2-メチル)ブチル、2-(2-エチル)ブチル、2-(2-メチル)ペンチルおよび 2-(2-エチル)ペンチル基がある。 R^1 から R^4 基は同一の第 3 級アルキル基を示すのが好ましく、 R^1 から R^4 基は *tert*-ブチル基であることが最も好ましい。

【 0 0 2 6 】

可能な配位子の例には、1,4-ビス(ジ-*tert*-ブチルホスフィノ)ブタン、1,5-ビス(ジ-*tert*-ブチルホスフィノ)ペンタン、1,3-ビス(ジ-2-(2-メチル)ブチルホスフィノ)プロパン、1,3-ビス(ジ-2-(2-エチル)ブチルホスフィノ)プロパン、1,3-P, P'-ジ(2-

ホスファ-1, 3, 5, 7-テトラメチル-6, 9, 10-トリオキサトリシクロ[3.3.1.1{3.7}]デシル)プロパン(DPA3)、1, 4-P, P'-ジ(2-ホスファ-1, 3, 5, 7-テトラメチル-6, 9, 10-トリオキサトリシクロ[3.3.1.1{3.7}]デシル)ブタン、1, 2-ビス(ジ-2-(2-メチル)ブチルホスフィノメチル)ベンゼンがある。

【0027】

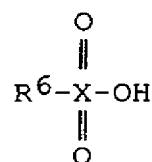
特に好ましい二座配位子は：1, 3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパンおよび1, 2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)ベンゼンである。ここで架橋基は、場合によっては、上記で記載されたようにさらに置換されていてもよい。

【0028】

3.0未満のpKaを有する酸は非配位アニオンを持つことが好ましい。これは、パラジウムとこのアニオンの間に共有的な相互作用が少ししかないかあるいはまったくないことを意味する。このようなアニオンの典型的な例には、PF₆⁻、SbF₆⁻、BF₄⁻、およびClO₄⁻がある。好ましい酸は、例えばスルホン酸、および、例えばBF₃、AsF₅、SbF₅、PF₅、TaF₅、またはNbF₅等のルイス酸と例えばハイドロハロゲン酸、特にHF、フルオロスルホン酸、リン酸、または硫酸等のブレンステッド酸とを相互作用させてインシトゥで形成され得る酸である。後者の酸の具体的な例には、フルオロ珪酸、HBF₃、HPF₆、およびHSbF₆がある。適切なスルホン酸の例にはフルオロスルホン酸、クロロスルホン酸、およびこれ以降指定されるスルホン酸がある。3.0未満のpKaを持つ酸の好ましいグループは一般式IIIを有する。

【0029】

【化2】



(III)

ここで、Xは硫黄または塩素原子を示し、Xが塩素原子を示す場合R⁶は酸素原子を示し、またXが硫黄原子を示す場合R⁶はOH基または炭化水素基、例えばアルキル基またはアリール基を示す。これらは置換されていても置換されていなくてもよい。一般式I I Iの適切な酸の例には、過塩素酸、硫酸、2-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、p-トルエンスルホン酸、tert-ブチルスルホン酸、メチルスルホン酸がある。一般式I I Iの酸はまた、スルホン酸基を含むイオン交換体、例えばアンバーライト252H（「アンバーライト」は商品名）等であってよい。その場合、炭化水素基R⁶はスルホン酸基で置換された高分子炭化水素基（例えばポリスチレン基等）を示す。

【 0 0 3 0 】

もう1つの可能な酸は次の一般式I Vに従う。

【 0 0 3 1 】

【 化 3 】



ここで、R⁷は、-OH基または、例えばアルキル基またはアリール基といった炭化水素基である。これらは置換されていても置換されていなくてもよい。例としてはリン酸、メチルホスホン酸、フェニルホスホン酸がある。

【 0 0 3 2 】

前記に述べた酸を本発明による方法に使用すると、この酸のアニオンは非配位であると考えられる。酸と金属(a)のモル比は、1:1と10:1の間が好ましく、1:1と5:1の間がより好ましい。

【 0 0 3 3 】

ハロゲンイオンは腐食性であるので、本発明の触媒系におけるパラジウムの供給源は、ハロゲン化合物またはハロゲンイオンを生成する化合物でないことが好ましい。しかし少量のハロゲンの存在は有利である。場合によっては他の促進剤

が存在していてもよい。

【 0 0 3 4 】

好都合なことに、本発明の触媒系は、カルボニル化反応に先んじて、別のステップで、パラジウム供給源および式 I の二座配位子を組み合わせることによって得られる。パラジウム化合物は、上記に例示したように、適切な溶媒に溶解し続いて二座配位子と混合することが適切である。この二座配位子と金属 (a) のモル比は 1 : 1 から 5 : 1 の範囲が好ましく、1 : 1 から 3 : 1 の範囲がより好ましい。これらの低いモル比が適用可能であることは有利で、それにより、過剰な二座配位子の使用が回避され、よってこれら通常高価な化合物の消費が減らされる。

【 0 0 3 5 】

本方法に使用される触媒の量は重要ではない。良好な結果は、第 V I I I 族の金属の量がペンテンニトリル 1 モルあたり 10^{-7} から 10^{-1} グラム原子の範囲にある場合に得られる。この量は 1 モルあたり 10^{-5} から $5 \cdot 10^{-2}$ グラム原子の範囲にあることが好ましい。

【 0 0 3 6 】

カルボニル化方法が水の存在下で実施されるとすれば、得られる生成物は 5-シアノ吉草酸となる。副生成物はおもに少量の分岐シアノ酸となる。5-シアノ吉草酸は、本発明による方法によって得られるように、好ましくは 5-シアノ吉草酸エステルの加水分解によって得られる。

【 0 0 3 7 】

本発明による方法において、カルボニル化がアルコールの存在下で実施されるなら、5-シアノ吉草酸エステルは直接的に得られる。適切なアルコールには、特に、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、フェノール等の 1 モルあたり 1 ~ 6 個の炭素原子を持つ脂肪族一価アルコール、およびエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール等の二価アルコールが含まれる。特にメタノールが好ましい。5-シアノ吉草酸エステルを生成物として所望する場合、水の存在を避けるのが好ましい。本方法は、例えばトリメチルオルソホルマートといった水回収剤の存在下で行われるのがより好ましい。

【 0 0 3 8 】

アルコールまたは水の量は重要ではない。水またはアルコールのペンテンニトリルに対するモル比は、等モルあたりから水またはアルコールが過剰である範囲でよい。アルコールまたは水は場合によっては反応溶媒としても作用するが、所望であれば別個の溶媒も使用し得る。

【 0 0 3 9 】

別の溶媒は、もし存在するなら、パラジウム化合物と弱く配位する化合物が好ましい。適切な溶媒の例には、アセトニトリル、エタノール、アセトン、アセチルアセトン、トルエン、スルホラン、およびエーテル類：例えばジエチレングリコールのジメチルエーテル、アニソールジフェニルエーテルがある。

【 0 0 4 0 】

本発明によるカルボニル化反応は、中程度の温度および圧力で実施される。適切な反応温度は 50 ～ 250℃ の範囲、好ましくは 80 ～ 125℃ の範囲である。反応圧力は通常少なくとも大気圧である。適切な圧力は 1 ～ 100 バールの範囲、好ましくは 5 ～ 50 バールの範囲である。

【 0 0 4 1 】

本反応に必要とされる一酸化炭素は、実質的に純粋な形で供給され得るかあるいは窒素、水素等の不活性化合物が通常は少量で混入していてもよい。

【 0 0 4 2 】

本方法は、バッチ操作あるいは連続して実施し得る。本方法の連続操作に関連した実施形態では好都合なことに、生成物は触媒系から蒸留によって、好ましくはワイプフィルムエバポレータ (wiped film evaporator) 中で単離される。あるいは、生成物は反応混合物からガスを使用して取り出すこともできる。

【 0 0 4 3 】

出発ペンテンニトリルは、2-、3-または4-ペンテンニトリルかまたはその混合物でよい。これらすべての出発化合物から、本発明による方法によって直鎖生成物に対する高い選択性が得られることがわかった。ペンテンニトリルは、ブタジエンおよびシアン化水素から出発する、例えば、US-A-4, 298, 546 および US-A-5, 821, 378 に記載された方法によって有利に得

られる。

【0044】

5-シアノ吉草酸またはエステルはアジピン酸またはそのエステルを調製するための中間生成物として使用され得る。アジピン酸はシアノ基のエステル化によって得られる。アジピン酸はナイロン-6, 6の前駆体である。ナイロン-6, 6の別の前駆体は、1, 3-ジ-シアノプロパンであり、これはペンテンニトリルから調製され得る。したがって、本方法はナイロン-6, 6またはその前駆体のメーカーに対して、1, 3-ジ-シアノプロパンを調製するために既に使用されている前駆体からアジピン酸への好適なルートを提供する。

【0045】

本発明の方法によって調製された5-シアノ吉草酸またはエステルは、 ϵ -カプロラクタムを調製するための方法にさらに有利に使用され得る。

【0046】

本発明はまたこのようにペンテンニトリルから ϵ -カプロラクタムを調製する方法をも提供する。その方法は

(i) 本明細書上に記載された方法によるペンテンニトリルの5-シアノ吉草酸またはエステルへのカルボニル化、

(ii) ステップ(i)で得られた5-シアノ吉草酸またはエステルの6-アミノカプロン酸またはエステルへの還元、

(iii) 6-アミノカプロン酸またはエステルの ϵ -カプロラクタムへの環化を含む。

【0047】

このステップ(i)で得られた5-シアノ吉草酸またはエステルは同種の触媒系から例えば、蒸留、抽出、相分離、または結晶化(中でも、蒸留が好ましい)によって分離され得る。触媒系は、カルボニル化反応の中で再び有利に使用される。

【0048】

たとえ高選択性がステップ(i)で達成されたとしても、副生成物がいくつか形成される。これらの副生成物は、例えば、5-シアノ吉草酸またはエステルから

蒸留によってまたは上記に記載の技法のどれかによって分離される。しかし問題は所望の直鎖生成物が、副生成物として形成される分岐生成物から蒸留によって分離することが困難であることである。したがって、有利な実施形態においては、ステップ (i) で得られた分岐および直鎖のカルボニル化された生成物の混合物をステップ (ii) で使用し、場合によってはステップ (iii) でも使用する。これによって、ステップ (i) の後の精製ステップの (作業) 量をさらに有利に削減することになる。ステップ (iii) の後は、 ϵ -カプロラクタムの精製は過酷なので、これらの精製ステップとカルボニル化の副生成物の分離を組み合わせることは有利である。

【0049】

これは本発明の方法で特に可能である。というのは、副生成物の含有量が現況技術の ϵ -カプロラクタムに至る反応経路と比較すると少ないからである。この実施形態は、5シアノ吉草酸がステップ (i) で得られる生成物である場合にさらに特に有利である。沸点が近いことを考慮すると、分岐化合物類を所望の5-シアノ吉草酸から分離することは簡単ではない。ステップ (i) でこれらの酸を分離しないで、その代わりにステップ (ii) および (iii) で混合物として処理することによって、より簡便な方法となる。ステップ (iii) 後に生じる分岐ラクタムから ϵ -カプロラクタムを分離することは、例えば結晶化あるいは蒸留によって簡単に行うことができる。

【0050】

場合によってはステップ (i) で使用された同種の触媒をステップ (ii) の後、反応混合物から分離する。

【0051】

ステップ (ii) は、よく知られている還元技法によって行い得る。このステップでは、水素をステップ (i) で得られたシアノ化合物と、還元触媒、適切には Cu または第 V I I I 族金属 (例えば Pt、Pd、Ni、Co、Ru または Fe) の存在下で接触させる。この触媒は同種の触媒、例えばステップ (i) で使用された触媒である。好ましくは異種の触媒を使用する。還元触媒の例としては、ラネー Ni、ラネーコバルトおよび Co/Cu 触媒がある。

【 0 0 5 2 】

ステップ (i i i) は適切な溶媒中、高温で適宜行われる。適切な溶媒は、水、高沸点の炭化水素およびアルコールであり、好ましくは 6-アミノカプロエートエステルに対応するアルコールである。ステップ (i i i) では、例えば US-A-5780623 で記載されたように、好ましくは水を溶媒として使用し、また 6-アミノカプロン酸を出発化合物として使用する。温度は 280 と 400 °C の間が好ましい。ステップ (i) で 5-シアノ吉草酸エステルが得られるなら、還元ステップ (i i) または環化ステップ (i i i) に先だって、この化合物をその対応する酸にまず加水分解することが有利である。あるいは、WO-A-9837063 に例示されているように、ステップ (i i) の水素添加された生成物、すなわち、6-アミノカプロン酸またはそのエステルを、超加熱された蒸気の存在下で温度 270 から 350 °C、圧力 5 から 20 バールで反応させて ϵ -カプロラクタムとしてもよい。

【 0 0 5 3 】

本発明は、次の非制限的な実施例によって例示される。

【 0 0 5 4 】

実施例 1 ～ 9 および比較例 A ～ D

実施例 1 ～ 9 および比較例 A ～ D は、磁氣的に攪拌される 250 ml のオートクレーブ (ハステロイ C (H a s t e l l o y C、(商標)) 中で実施した。オートクレーブにメタノールおよび任意の溶媒を所与の量、3-ペンテンニトリルを 20 ml、0.25 ミリモルのパラジウム (I I) 酢酸、選択されたホスフィンおよび酸を所与の量充填した。酢酸パラジウム / ホスフィンを窒素雰囲気下で充填した。オートクレーブを閉じた後、排気を行い、60 バールの一酸化炭素をそこに供給した。オートクレーブを所望の温度にまで加熱した。初期のカルボニル化の速度は、反応最初の一時間の単位時間あたりの圧力の低下から決定した。全体として 10 時間の反応を行った後、オートクレーブを室温まで冷却し、その後徐々に圧力を低下させた。シアノエステル生成物の選択性および直鎖性および変換率は反応生成物のガス液体クロマトグラフィ分析によって決定した。溶媒、分量、条件および結果については表 1 参照のこと。

【 0 0 5 5 】

実施例 1 0

1, 3-P, P'-ジ(2-ホスファ-1, 3, 5, 7-テトラメチル-6, 9, 10-トリオキサトリシクロ[3.3.1.1{3.7}デシル]プロパン(DPA3)を配位子として、0.5ミリモルの $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、10mlのペンテンニトリル、および40mlのメタノールの存在状態、115℃にて使用した以外は実施例1を繰り返した。初期速度は(モル/モル/時間)は100であった。変換率は10時間後で70%であった。シアノエステル類の選択性は98%であった。直鎖率は88%であった。

【 0 0 5 6 】

実施例 1 1

オートクレーブに10mlのメタノール、40mlのアニソール、20mlの2-ペンテンニトリル、0.25ミリモルのパラジウム(II)酢酸、0.6ミリモルの1, 3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパンおよび2ミリモルのtert-ブチルスルホン酸を充填した以外は実施例1を繰り返した。パラジウム酢酸/ホスフィンを窒素雰囲気下で充填した。オートクレーブを閉じた後、排気を行い、60バールの一酸化炭素をそこに供給した。オートクレーブを125℃まで加熱した。初期速度(モル/モル/時間)は200であった。変換率は4時間後で74%であった。シアノエステル類の選択性は98%であった。直鎖率は92.5%であった。

【 0 0 5 7 】

【 表 1 】

実施例	配位子 (ミリモル)	酸 (ミリモル)	反応媒体 (ml)	温度 (°C)	初期速度 (モル/ モル/時間)	変換率 (%)	シアノエステル に対する選択性 (モル%)	直鎖性 (モル%) (1)
1	1,3-ビス (ジ-tert- ブチルホスフィノ) プロパン (0.6)	CH ₃ SO ₃ H (2)	CH ₃ OH (40)	115	200	85	98	93
A	1,3-ビス (ジ- イソプロピルホスフィノ) プロパン (0.6)	同上 (2)	同上 (40)	115	微量	<2	—	—
2	1,3-ビス (ジ-tert- ブチルホスフィノ) プロパン (0.6)	同上 (2)	同上 (40)	100	300	94	98	93
3	1,3-ビス (ジ-tert- ブチルホスフィノ) プロパン (0.6)	同上 (1)	同上 (40)	100	350	84	98	93
4	1,3-ビス (ジ-tert- ブチルホスフィノ) プロパン (0.6)	t-BuSO ₃ H (2)	同上 (40)	100	350	95	98	94

実 施 例	配位子 (ミリモル)	酸 (ミリモル)	反応媒体 (ml)	温度 (°C)	初期速度 (モル/ モル/時間)	変換率 (%)	シアノエステル に対する選択性 (モル%)	直鎖性 (モル%) (1)
5	1,3-ビス (ジ-tert- ブチルホスフィノ) プロパン (0.6)	同上 (2)	同上 (40)	90	250	87	98	94
6	1,3-ビス (ジ-tert- ブチルホスフィノ) プロパン (0.6)	同上 (2)	同上 (40)	125	400	96	98	93
7	1,2-ビス (ジ-tert- ブチルホスフィノ) エタン (0.6)	同上 (2)	同上 (40)	100	<10	5	95	88
8	1,3-ビス (ジ-tert- ブチルホスフィノ) プロパン (0.6)	同上 (2)	CH ₃ OH (10)、 アニソール (30)	100	400	96	98	96
B	1,3-ビス (ジ-シクロ ヘキシルホスフィノ) プロパン (0.6)	同上 (2)	CH ₃ OH (10)、 アニソール (30)	100	微量	<2	—	—

実施例	配位子 (ミリモル)	酸 (ミリモル)	反応媒体 (ml)	温度 (°C)	初期速度 (モル/時間)	変換率 (%)	シアノエステル に対する選択性 (モル%)	直鎖性 (モル%) (1)
C	1,1'-ビス (ジ- イソプロピルホスフィノ) フェロセン (0.6)	同上 (2)	CH ₃ OH (10)、 アニソール (30)	100	微量	<2	—	—
9	1,2-ビス (ジ- <i>tert</i> - ブチルホスフィノメチル) ベンゼン (0.6)	CH ₃ SO ₃ H (1)	CH ₃ OH (10)、 アニソール (30)	100	150	60	98	98
D	トリ- <i>tert</i> -ブチル ホスフィン (モノホスフィン) (0.6)	同上 (1)	CH ₃ OH (10)、 アニソール (30)	100	微量	<1	—	—

(1) 直鎖性はすべてのシアノエステル類に対する5-シアノ吉草酸エステルのモル%である。

注：中間変換物におけるペンテンニトリルの組成は、シス+トランス-2-ペンテンニトリルの混合物を示し、シス+トランス-3-ペンテンニトリルは、すべての異性体が4-シアノメチルペンタノエートに変換され得ることを示している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/02903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C253/30 C07C255/19 B01J31/24 B01J31/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 40 253 A (BASF AG) 9 March 2000 (2000-03-09) cited in the application claims; examples ---	1, 11
A	EP 0 495 548 A (SHELL INT RESEARCH) 22 July 1992 (1992-07-22) cited in the application claims ---	1, 11
A	US 5 679 831 A (SIELCKEN OTTO E) 21 October 1997 (1997-10-21) cited in the application claims ---	1, 11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 2001

Date of mailing of the international search report

14/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sánchez García, J.M.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/02903

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WD 97 30973 A (DSM NV ;DU PONT (US); GUIT RUDDOLF PHILIPPUS MARIA (NL); LANE SAMUE) 28 August 1997 (1997-08-28) page 1 -page 2 -----	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/02903

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19840253 A	09-03-2000	DE 19840253 A1	09-03-2000
		AU 5858999 A	27-03-2000
		BR 9913404 A	22-05-2001
		WO 0014055 A2	16-03-2000
		EP 1107947 A2	20-06-2001
EP 0495548 A	22-07-1992	CA 2059236 A1	16-07-1992
		DE 69204691 D1	19-10-1995
		DE 69204691 T2	11-04-1996
		EP 0495548 A2	22-07-1992
		ES 2077337 T3	16-11-1995
		JP 5058949 A	09-03-1993
		CA 2059233 A1	16-07-1992
		CN 1063277 A ,B	05-08-1992
		DE 69210054 D1	30-05-1996
		DE 69210054 T2	12-12-1996
		EP 0495547 A2	22-07-1992
		ES 2088082 T3	01-08-1996
		JP 4334340 A	20-11-1992
		KR 220824 B1	15-09-1999
		SG 45352 A1	16-01-1998
US 5679831 A	21-10-1997	BE 1008018 A3	12-12-1995
		DE 69502299 D1	10-06-1998
		DE 69502299 T2	07-01-1999
		EP 0662467 A1	12-07-1995
WO 9730973 A	28-08-1997	US 5780623 A	14-07-1998
		AU 1676097 A	10-09-1997
		CA 2247463 A1	28-08-1997
		CN 1216528 A	12-05-1999
		EP 0882017 A1	09-12-1998
		JP 2000504743 T	18-04-2000
		WO 9730973 A1	28-08-1997
		US 5973143 A	26-10-1999

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00	3 0 0

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ヤーヘル, ウイレム・ワーベ
オランダ国、エヌ・エルー1031・セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ
3

Fターム(参考) 4C034 DE03
4G069 AA06 BA21A BA21B BA27A
BA27B BA42A BC69A BC72A
BC72B BE22A BE22B BE26A
BE26B BE27A BE31A CB25
CB72
4H006 AA02 AC46 AC48 BA17 BA25
BA48 BA52 BB14 BB31 BC10
BC32 BE40 QN30
4H039 CA65 CA66 CF10